

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



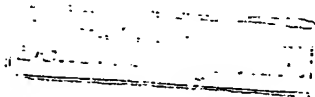
DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 30 30 026 A 1

⑤ Int. Cl. 3:
C 07 D 263/26
A 01 N 43/76
C 07 D 413/12

⑳ Aktenzeichen:
㉔ Anmeldetag:
㉕ Offenlegungstag:

P 30 30 026.6-44
8. 8. 80
26. 3. 81



㉚ Unionspriorität: ㉚ ㉛ ㉜

00.00.00 16.08.79 GB 7928503

25.04.80 GB 8013720

25.04.80 GB 8013719

25.04.80 GB 8013721

㉞ Anmelder:

Sandoz-Patent-GmbH, 7850 Lörrach, DE

㉞ Erfinder:

Harr, Jost, Dr., Oberwil, CH; Sandmeier, Rudolf, Dr., Basel,
CH; Schelling, Hanspeter, Dr., Oberwil, CH



㉞ Fungizide

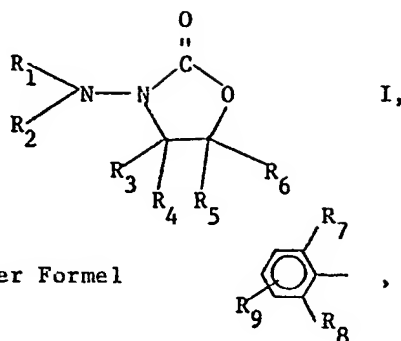
DE 30 30 026 A 1

DE 30 30 026 A 1

SANDOZ-PATENT-GMBH

7850 LörrachP a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verbindungen der Formel

worin R_1 einen Rest der Formel

R_7 und R_8 unabhängig voneinander (1-4C)-Alkyl, Halogen oder (1-4C)-Alkoxy,

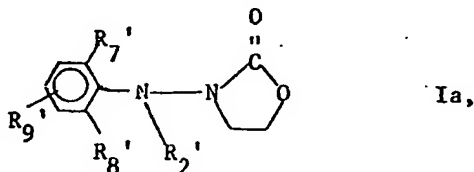
R_9 Wasserstoff, (1-4C)-Alkyl oder Halogen,

R_2 -CO- R_{10} ,

R_{10} (1-4C)-Alkoxy-(1-4C)-Alkyl, (1-4C)-Alkylthio-(1-4C)-Alkyl, 2-Furyl, 2-Tetrahydrofuryl, halogenisiertes 2-Furyl, halogenisiertes 2-Tetrahydrofuryl, 1-Imidazolylmethyl-, 1-Pyrrazolylmethyl, 2-Tetrahydrofuryloxymethyl, 2-Tetrahydropyranyloxymethyl oder Halogen-(1-4C)-Alkyl und

R_3 , R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder (1-4C)-Alkyl bedeuten.

2. Verbindungen gemäss Anspruch 1 der Formel



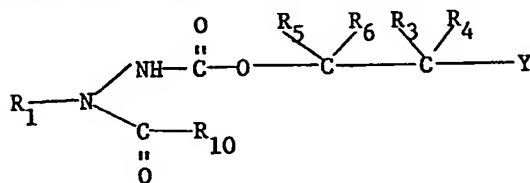
worin R_2' $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{OCH}_3$, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{CO}-(2\text{-Furyl})$ oder $-\text{CO}-(5\text{-Halogen-2-furyl})$,

R_7' und R_8' unabhängig voneinander CH_3 , Cl oder Br und

R_9' H , Cl , Br oder $-\text{CH}_3$ bedeuten,

wobei R_7' und R_8' vorteilhaft die gleichen Bedeutungen haben.

3. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel



II,

worin R_1 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 und R_{10} die in Anspruch 1 genannten Bedeutungen besitzen und

Y für Halogen steht,

intramolekular kondensiert.

4. Verfahren zur Bekämpfung von Fungi, insbesondere von phytopathogenen Fungi, dadurch gekennzeichnet, dass man eine einen fungiziden Effekt aufweisende Menge einer Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1 verwendet.
5. Fungicide Zusammensetzung, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1 in Verbindung mit einem für die Landwirtschaft verträglichen Carrier oder Lösungsmittel.
6. Mittel zur Bekämpfung von Fungi, enthaltend eine Verbindung der Formel I gemäss Anspruch 1 als Aktivsubstanz.
7. Mittel zur Bekämpfung von Fungi gemäss Anspruch 6, enthaltend eine fungicide Zusammensetzung gemäss Anspruch 5.
8. Verbindungen gemäss Anspruch 2 der Formel Ia,

worin R_2' $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$,

R_7' und R_8' jeweils $-\text{CH}_3$ und

R_9' Wasserstoff bedeuten.

9. Verbindungen gemäss Anspruch 2 der Formel Ia,

worin R_2' -CO-(2-furyl),

R_7' und R_8' jeweils -CH₃ und

R_9' Wasserstoff bedeuten.

10. Verbindungen gemäss Anspruch 2 der Formel Ia,

worin R_2' -CO-CH₂-OCH₃,

R_7' und R_8' jeweils -CH₃ und

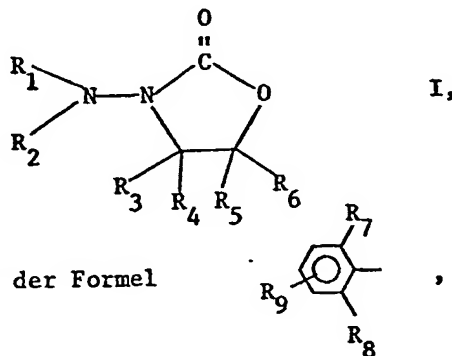
R_9' Wasserstoff bedeuten.

3030026

F u n g i z i d e

Der Gegenstand der Erfindung beinhaltet Verbindungen, welche für die Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen geeignet sind.

Insbesondere ist der Gegenstand der Erfindung neue Verbindungen der Formel



worin R_1 einen Rest der Formel

- R_7 und R_8 unabhängig voneinander (1-4C)-Alkyl, Halogen oder (1-4C)-Alkoxy,
 R_9 Wasserstoff, (1-4C)-Alkyl oder Halogen,
 R_2 -CO- R_{10} ,
 R_{10} (1-4C)-Alkoxy-(1-4C)-Alkyl, (1-4C)-Alkylthio-(1-4C)-Alkyl, 2-Furyl, 2-Tetrahydrofuryl, halogenisiertes 2-Furyl, halogenisiertes 2-Tetrahydrofuryl, 1-Imidazolyl-methyl, 1-Pyrazolyl-methyl, 2-Tetrahydrofuryloxymethyl, 2-Tetrahydropyranloxymethyl oder Halogen-(1-4C) Alkyl und
 R_3 , R_4 , R_5 und R_6 unabhängig voneinander Wasserstoff oder (1-4C)-Alkyl bedeuten.

Falls jeder der Reste R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 oder R_9 einen Alkylrest bedeutet oder einen Alkylrest enthält (z.B. in einem Alkoxyrest) steht er hauptsächlich für (1-3C)-Alkyl, z.B. Methyl, Aethyl, n-Propyl oder i-Propyl.

Falls R_7 oder R_8 jeweils Halogen bedeuten, steht dafür F, Cl, Br oder I, hauptsächlich F, Cl oder Br, besonders Cl oder Br oder insbesondere Cl.

Falls R_9 oder R_{10} jeweils Halogen bedeutet oder Halogen enthält, stehen sie

3030026

für F, Cl, Br oder I, besonders für F, Cl oder Br, insbesondere für Cl oder Br.

Bevorzugte halogenierte 2-Furylreste in der Bedeutung von R_{10} sind monohalogenierte 2-Furylreste, z.B. 5-Chlor-2-furyl und 5-Brom-2-furyl.

Bevorzugte halogenierte (1-4C)-Alkylreste in der Bedeutung von R_{10} sind Chloro-(1-4C)-Alkyl oder Bromo-(1-4C)-Alkyl, z.B. Chlormethyl, Brommethyl- und C_2H_5CHBr- .

Bevorzugte halogenierte 2-Tetrahydrofurylreste in der Bedeutung von R_{10} sind monohalogenierte 2-Tetrahydrofurylreste, besonders monochlorierte oder monobromierte 2-Tetrahydrofurylreste, z.B. 5-Chlor-2-tetrahydrofuryl.

Bevorzugte (1-4C)-Alkoxy-(1-4C)-Alkylreste in der Bedeutung von R_{10} sind (1-3C)-Alkoxymethyl, besonders CH_3OCH_2- und $C_2H_5OCH_2-$.

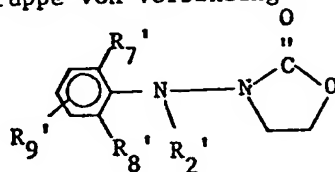
Bevorzugte (1-4C)-Alkylthio-(1-4C)-alkylreste in der Bedeutung von R_{10} sind (1-3C)-Alkylthiomethyl, z.B. CH_3S-CH- .

R_{10} steht besonders für (1-4C)-Alkoxy-(1-4)alkyl, 2-Furyl oder 5-Halogen-2-furyl.

Für den Fall, dass einer der Reste R_3 oder R_4 für (1-4C)-Alkyl steht, steht der andere besonders für Wasserstoff.

Falls einer der Reste R_5 oder R_6 für (1-4C)-Alkyl steht, steht der andere Rest besonders für Wasserstoff.

Eine bevorzugte Gruppe von Verbindungen sind die Verbindungen der Formel



Ia,

worin R_2' $-CO-CH_2-OCH_3$, $-CO-CH_2-OC_2H_5$, $-CO-(2-Furyl)$ oder $-CO-(5-Halogen-2-furyl)$,

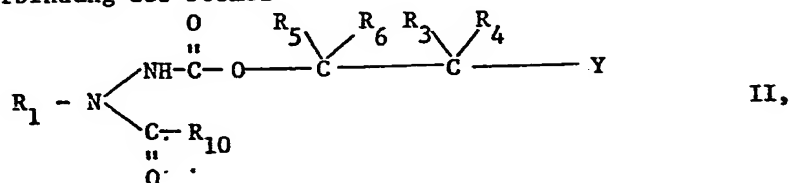
R_7' und R_8' unabhängig voneinander $-CH_3$, Cl oder Br und

R_9' H, Cl, Br oder $-CH_3$ bedeuten,

wobei R_7' und R_8' vorteilhaft die gleichen Bedeutungen haben.

130013/1033

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man eine Verbindung der Formel



worin R_1 , R_2 , R_4 , R_5 , R_6 und R_{10} die zuvor genannten Bedeutungen haben und Y für Halogen steht, intramolekular kondensiert.

Y steht vorteilhaft für Chlor oder Brom, besonders für Chlor.

Die intramolekulare Kondensation kann nach an sich bekannten Methoden durchgeführt werden. Die Reaktion ist exotherm. Die Reaktion kann in einem wasserfreien Medium unter Verwendung eines Aethers, wie Dimethoxyäthan, als Lösungsmittel durchgeführt werden oder eines Kohlenwasserstoffs, wie Toluol oder eines anderen Lösungsmittels, welches unter den Reaktionsbedingungen inert ist.

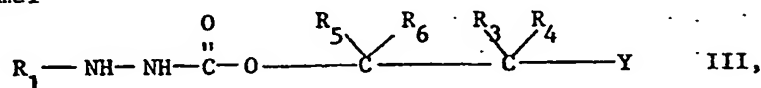
Die Reaktionstemperatur ist nicht kritisch und kann ungefähr zwischen 0° und 100°C liegen. Da die Reaktion exotherm ist, beginnt man die Reaktion zweckmässig bei Raumtemperatur um die Reaktionstemperatur nach und nach steigen lassen zu können.

Die Reaktion wird zweckmässig in Gegenwart eines säurebindenden Hilfsmittels wie Natriumhydrid, Natriumamid oder eines Natriumalkoholates, wie Natriumäthylat, durchgeführt. Die intramolekulare Kondensation kann auch in einem wässrigen organischen Zweiphasensystem in Gegenwart einer anorganischen Base, z.B. Natriumhydroxyd und fakultativ mit einer katalytischen Menge eines phasenübertragenden Katalysators durchgeführt werden.

Die organische Phase kann zweckmässig jedes inerte mit Wasser nicht mischbare Lösungsmittel umfassen, wie Kohlenwasserstoffe oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, z.B. Xylol, Toluol, ortho-Dichlorbenzol oder Dichlormethan.

Zweckmässige phasenübertragende Katalysatoren sind Ammoniumverbindungen, wie Benzyltrimethylammoniumbromid, quaternäre Phosphoniumverbindungen, wie Benzyltriphenylphosphoniumchlorid und "Crown"-Aether, wie 18-"Crown"-6.

Die Verbindungen der Formel II sind neu. Sie können durch Acylierung einer Verbindung der Formel



worin R_1 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 und Y die zuvor genannten Bedeutungen haben, mit einer Verbindung der Formel



worin R_{10} die zuvor genannten Bedeutungen besitzt und

Z Halogen, besonders Chlor oder $-O-CO-R_{10}$,

worin R_{10} die zuvor genannten Bedeutungen besitzt, erhalten werden.

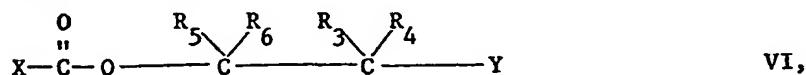
Geeignete Lösungsmittel für diese Acylierungsreaktion sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol oder halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie z.B. Chlorbenzyl. Die Reaktion wird zweckmässig bei Temperaturen von ungefähr 50° bis ungefähr 100°C, z.B. bei 80°C durchgeführt.

Die Verbindungen der Formel III können durch Umsetzen einer Verbindung der Formel



worin R_1 die zuvor genannten Bedeutungen besitzt,

mit einer Verbindung der Formel



worin R_3 , R_4 , R_5 , R_6 und Y die zuvor genannten Bedeutungen besitzen und

X für Halogen, besonders für Chlor steht,

erhalten werden.

Diese Umsetzung kann bei einer Temperatur von ungefähr 0° bis 10°C in Wasser oder in einem organischen Lösungsmittel, welches unter diesen

Reaktionsbedingungen inert ist, durchgeführt werden, zweckmässig in Gegenwart einer Base, z.B. einem organischen Amin oder Natriumhydrogencarbonat.

Die Ausgangsverbindungen und Reaktionsteilnehmer in den zuvor beschriebenen Verfahren sind entweder bekannt oder, sofern sie nicht bekannt sind, können sie gemäss den hierin beschriebenen Verfahren oder an sich bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die Verbindungen der Formel I haben eine nützliche und ausgezeichnete fungicide Aktivität, insbesondere gegen phythopathogene Pilze, speziell gegen Pilze aus der Ordnung der Oomycetes wie sie durch einen signifikanten Effekt in den folgenden Tests gezeigt wird:

T e s t M e t h o d e A

Fungicider Effekt gegenüber Phytophthora infestans.

Junge in Töpfe eingepflanzte Kartoffelpflanzen (in einem 3 bis 5 Blattstadium) werden mit einer wässrigen Suspension besprüht, welche 0,003% (Gewicht/Volumen) einer Verbindung der Formel I enthält, z.B. 2-Methoxy-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid (zusammengesetzt gemäss der Formulierung in Beispiel I). Zwei Stunden später werden die behandelten Pflanzen mit einer Sporensuspension von Phytophthora infestans inoculiert, bzw. geimpft.

Die so behandelten Pflanzen werden hierauf in ein Zelt überführt, in welchem eine 100%-ige relative atmosphärische Feuchtigkeit bei einer umgebenden Temperatur von 16°C und bei einer Tageslänge von 16 Stunden herrscht.

Das Absterben, resp. die Kontrolle der Erkrankung wird 4 bis 5 Tage später abgeschätzt durch Vergleichen der behandelten Pflanzen mit unbehandelten, aber nicht-okulierten ähnlichen Pflanzen.

Bei der Kontrolle kann eine ansehnliche fungicide Ueberschwemmung (Heimsuchung) beobachtet werden aber ohne Anzeichen einer Phytotoxizität auf den Wirtspflanzen.

T e s t M e t h o d e B

Fungicider Effekt gegenüber Plasmopara viticola.

Junge in Töpfen eingepflanzte Weinstöcke (in einem 3 bis 6 Blattstadium) werden mit einer wässrigen Suspension besprüht, welche 0,0008% (Gewicht/Volumen) einer Verbindung der Formel I enthält, z.B. 2-Methoxy-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid (zusammengesetzt gemäss der Formulierung von Beispiel I). Zwei Stunden später werden die so behandelten Pflanzen mit einer Suspension von Sporen von Plasmopara viticola inoculiert und die so behandelten Pflanzen hierauf in ein Zelt übergeführt, in welchem eine 100%-ige relative atmosphärische Feuchtigkeit bei einer während 24 Stunden dauernden umgebenen Temperatur von 15 bis 22 °C und bei einer Tageslänge von 16 Stunden herrscht.

Die Kontrolle der Erkrankung wird 6 Tage nach der Inoculierung abgeschätzt durch Vergleichen der behandelten mit den unbehandelten nicht-okulierten ähnlichen Pflanzen. Bei der Kontrolle kann eine ansehnliche fungicide Ansteckung beobachtet werden aber ohne jegliche Anzeichen einer Phytotoxizität auf den Wirtspflanzen.

T e s t M e t h o d e C

Heilend wirkender fungicider Effekt gegen Plasmopara viticola.

Junge in Töpfen eingepflanzte Weinstöcke (in einem 3 bis 6 Blattstadium) werden auf gleiche Weise inoculiert wie nach der Testmethode B, wobei aber die Verbindung der Formel I 2-Methoxy-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid (zusammengesetzt gemäss Formulierung von Beispiel I) erst 3 Tage nach der Inoculierung erfolgt. Die Incubationsbedingungen waren dieselben wie bei der Testmethode B. Die Ueberprüfung des Absterbens wird auf gleiche Weise wie bei der Testmethode B abgeschätzt. Bei der Kontrolle kann eine ansehnliche fungicide Ansteckung beobachtet werden.

T e s t M e t h o d e D

Einen ausrottenden fungiciden Effekt gegen Plasmopara viticola.

Das Verfahren um diese Art der Aktivität abzuschätzen ist in der Testme-

3030026

thode C beschrieben mit der Ausnahme, dass die Behandlung erst 6 Tage nach der Inoculierung durchgeführt wird, wenn die Sporenbildung der Blattoberfläche der gewelkten Blätter bereits sichtbar, bzw. fortgeschritten ist.

Die Kontrolle des Absterbens, bzw. der Erkrankung wurde 7 Tage nach der Anwendung von 0,012% der Verbindung 2-Methoxy-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2-oxo-oxazolidinyl)-acetamid (zusammengesetzt gemäss Formulierung von Beispiel I) abgeschätzt und zeigt einen Stoppeffekt bei den bereits mit Sporen befallenen Zonen, so dass die weitere Sporenbildung vollständig aufhört.

T e s t M e t h o d e E

Standortwechsel von behandelten Blättern beim Weinstock.

Beliebige herausgegriffene Blätter von Weistöcken werden mit einer wässrigen Suspension besprüht, welche 0,012% einer Verbindung der Formel 2-Methoxy-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid (zusammengesetzt gemäss Formulierung von Beispiel I) enthält, wobei nur die untere Hälfte dieser Blätter behandelt wird. Zwei Stunden nach der Behandlung wird das ganze Blatt mit einer Sporensuspension von Plasmopara viticola inoculiert, und alsdann werden die Blätter in einem Zelt ausgebrütet, welches eine 100%-ige atmosphärische relative Feuchtigkeit aufweist und unter den Bedingungen wie in der Testmethode B beschrieben. Obwohl nur die untere Hälfte der Blätter wie oben beschrieben behandelt wurde, kann doch eine beträchtliche Erkrankung auf der ganzen Blattoberfläche beobachtet werden. Der gleiche Effekt der Erkrankung kann auch über das ganze Blatt beobachtet werden, wenn nur die obere Hälfte der Blätter inoculiert wurde. Diese Testmethode zeigt demnach, dass das 2-Methoxy-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid (zusammengesetzt gemäss der Formulierung in Beispiel I) über das ganze Blatt verteilt wird, auch wenn die Besprühung nur an der Basis oder auch nur an der Spitz des Blattes erfolgte.

130013/1033

- 11 -
- 102 -

Case 130-3882

3030026

T e s t M e t h o d e F (in vivo)

Pythium aphanidermatum wird in einer sterilen Mischung von Sand und Maismehl (97:3 V/V) zu welcher Wasser in einem Verhältnis 1:4 (V/V) zugegeben wird, während 4 Tagen bei 25°C kultiviert. Der Fungus wird dann mit einem semi-sterilen Gemisch von Torf und Sand gemischt und dann mit einer Suspension behandelt, die die Aktivsubstanz in einer Konzentration von 10 bis 160 ppm enthält (z.B. 10, 40 und 160 ppm berechnet pro Volumen Substrat). Das Substrat wird in Töpfe von 5 cm Durchmesser gebracht worin Gurkensamen gesät werden. Die Töpfe werden bei 24°C und 60-70% relativer Feuchtigkeit in einem Inkubationszimmer während 7 Tagen inkubiert, und die Anzahl der gesunden Pflanzen mit unbehandelten, analog inokulierten Vergleichspflanzen verglichen. Die Verbindung gemäss Beispiel 1, verwendet in der benetzbaren Pulverformulierung gemäss Formulierungsbeispiel 1, ergibt eine vollständige Kontrolle. Analoge Tests mit Rüben und Zuckerrüben ergeben vergleichbare Resultate.

Jeder der im folgenden angegebenen Verbindungen in den folgenden Beispielen besitzt fungicide Eigenschaften und weist auf seine Brauchbarkeit als Fungicid hin.

130013/1033

Eine besonders wirksame fungicide Aktivität wird gemäss den zuvor aufgeführten Tests mit den Verbindungen der Formel Ia gefunden:

worin R_2' $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$,
 R_7' und R_8' jeweils $-\text{CH}_3$ und
 R_9' Wasserstoff bedeuten;
 oder worin R_2' $-\text{CO}-(2\text{-furyl})$,
 R_7' und R_8' jeweils $-\text{CH}_3$ und
 R_9' Wasserstoff bedeuten;
 oder worin R_2' $-\text{CO}-(5\text{-Brom-2-furyl})$,
 R_7' und R_8' jeweils $-\text{CH}_3$ und
 R_9' Wasserstoff bedeuten;
 oder worin R_2' $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$,
 R_7' und R_8' jeweils Cl und
 R_9' Wasserstoff bedeuten;
 oder worin R_2' $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$,
 R_7' und R_8' jeweils $-\text{CH}_3$ und
 R_9' 3-Br bedeuten

und besonders mit der Verbindung der Formel Ia,

worin R_2' $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$,
 R_7' und R_8' jeweils $-\text{CH}_3$ und
 R_9' Wasserstoff bedeuten.

Der Gegenstand der Erfindung beinhaltet auch ein Verfahren zur Bekämpfung von phytopathogenen Pilzen, insbesondere der Gattung der Oomycetes bei Pflanzen, bei Samen oder im Boden mit einer einen fungiciden Effekt aufweisenden Menge einer Verbindung der Formel I.

Pilze der Gattung Oomycetes, gegen die das erfindungsgemässe Verfahren besonders wirksam ist, sind diejenigen der Gattung Phytophthora bei Pflanzen wie bei Kartoffeln, Tomaten, Tabak, Citrus, Kakao, Gummi, Aepfel, Erdbeeren, Nutzpflanzen und Zierpflanzen, z.B. Phytophthora infestans bei Kartoffeln und Tomaten;

bei der Gattung Plasmopara viticola bei den Weinstöcken;

bei der Gattung Peronospora bei Pflanzen wie Tabak, z.B. Peronospora tabacina beim Tabak;

bei der Gattung Pseudoperonospora bei Pflanzen, wie beim Hopfen und der Gurke, z.B. Pseudoperonospora humuli bei Hopfen;

bei der Gattung Bremia bei Pflanzen, wie beim Lattich oder Salat, z.B. Bremia lactucae bei Lattich oder Salat;

bei der Gattung Pythium, welche das Abfaulen und Verfaulen der Wurzeln bei einer grossen Anzahl von Pflanzen verursacht, beispielsweise bei Nutzpflanzen, Zuckerrüben, Zierpflanzen und Nadelbäumen, z.B. Pythium aphanidermatum bei der Zuckerrübe;

bei der Gattung Sclerospora bei Pflanzen, wie bei Sorghum und Mais, z.B. Sclerospora sorghis bei Sorghum.

Bei der Anwendung des erfindungsgemässen Verfahrens ist die Menge der Präparation die eingesetzt werden soll abhängig von verschiedenen Faktoren, so von der zu bekämpfenden Species der Pilze, der Zeit und der Art der Anwendung, sowie der Menge und der Art der Verbindung der Formel I, wie sie in der Präparation eingesetzt wird.

Im allgemeinen werden befriedigende Resultate erhalten, wenn sie an Ort und Stelle, z.B. bei Nutzpflanzen oder im Boden in Mengen eingesetzt werden in der Grössenordnung von 0,05 bis 5 kg, vorteilhaft zwischen 0,1 bis 3 kg einer Verbindung der Formel I pro Hektare des behandelten Ortes, wobei das Verfahren, falls notwendig, wiederholt werden kann.

Für den Fall einer Behandlung bei der Zubereitung von Samen oder Saatgut, z.B. als Saatüberzug, werden befriedigende Resultate erhalten, wenn in einer Menge von ungefähr 0,05 bis 0,5 vorteilhaft von ungefähr 0,1 bis 0,3 g einer Verbindung der Formel I pro Kilo Saatgut eingesetzt wird.

Gemäss eines besonderen erfindungsgemässen Verfahrens werden die Verbindungen der Formel I in Kombination mit solchen Fungiciden, welche gegen phytopathogene Pilze wirksam sind eingesetzt, gegen welche die Verbindungen der Formel I nicht oder nicht befriedigend wirksam sind. Dieses Verfahren ermöglicht die Behandlung eines weiteren Bereiches von phytopathogenen Pilzen, als mit den Verbindungen der Formel I.

Ein besonders vorteilhaftes erfindungsgemässes Verfahren umfasst die Ver-

wendung am Ort der zu behandeln ist mit einer fungicid wirksamen Menge einer Komponente

- a) welche eine Verbindung der Formel I und eine Komponente
- b) umfasst, welche auszuwählen ist aus einer der Komponenten
 - b₁) einem Kupferfungicid oder einer Komponente
 - b₂), als "captan" oder "folpet" bezeichnet oder einer Komponente
 - b₃), als "mancozeb" oder "maneb" bezeichnet.

Beispiele von Kupferfungiciden, welche für den Gebrauch als Komponente b₁) geeignet sind, sind Kupfer-II-carbonat, Kupfer-II-calciumsulfat, Kupfer-II-calciumoxychlorid, Tétracupric-oxychlorid, Bordeaux-Mischung, Burgundy-Mischung, Kupferoxyd, Kupfer-III-hydroxyd, Kupfer-II-oxychlorid oder auch Kupplungskomplexe, wie Kupfer-triäthanolaminhydroxyd der Formel $[\text{CuN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3]-(\text{OH})_2$, im Handel erhältlich unter der Schutzmarke "K-Lox", oder Bis-(äthylendiamin)-Kupfer-IIsulfat, im Handel erhältlich unter der Schutzmarke "Komeen", sowie Mischungen davon, insbesondere Kupferoxyd, Kupfer-II-oxychlorid, Kupferhydroxyd und eine Mischung von Kupfer-II-calciumsulfat und Kupfer-II-oxychlorid.

"Captan", "Folpet", "Mancozeb" und "Maneb" sind die gebräuchlichsten Namen für geschützte Fungicide, welche gegen Krankheiten des Laubwerkes besonders wirksam sind. (Pesticide Manual, 5th Ed. by H. Martin und C.R. Worthing, Seiten 76, 281, 328 und 329).

Das erfindungsgemässe Verfahren, worin eine Komponente a) und eine Komponente b) verwendet werden, ist besonders wirksam in einem grossen Bereich der phytopathogenen Pilze.

Insbesondere wird die Komponente a) in einem Bereiche von 100 bis 400 g pro Hektare und Komponente b) in einem Bereiche von 200 bis 2000 g pro Hektare eingesetzt.

Das bevorzugte Gewichtsverhältnis einer Komponente a) zu einer Komponente b) ist in einem Bereiche von 1:1 bei 1:10, insbesondere 1:2 bis 1:10 und

ganz besonders von 1:2 bis 1:7.

Das erfindungsgemässe Verfahren, worin eine Komponente a) und eine Komponente b) eingesetzt würden ist besonders wirksam gegen phytopathogene Pilze bei Pflanzen, wie bei der Kartoffel, Tomate und anderen Solanaceen, Tabak, Citrus, Kakao, Gummi, Aepfel, Erdbeere, Gemüsepflanzen und Zierpflanzen, z.B. gegen Fungi der Gattung Plasmopara, z.B. Plasmopara viticola beim Weinstock,

bei der Gattung Guignardia z.B. Guignardia bidwelli beim Weinstock, oder bei der Gattung Phoma beim Weinstock,

bei der Gattung Pseudopeziza, z.B. Pseudopeziza tracheiphila beim Weinstock,

bei der Gattung Gloeosporium, z.B. Gloeosporium ampelophagum beim Weinstock,

bei der Gattung Botrytis beim Weinstock und Lattich oder Salat, z.B. Botrytis cinerea beim Weinstock,

bei der Gattung Phytophthora, Phytophthora infestans bei der Kartoffel, der Tomate oder anderen Solanaceen, Phytophthora parasitica bei der Tomate oder anderen Solanaceen, Phytophthora cryptogaea bei der Tomate und anderen Solanaceen, Phytophthora mexicana bei der Tomate und anderen Solanaceen, Phytophthora nicotinae beim Tabak und Phytophthora palmivora beim Gummi oder Kakao;

bei der Gattung Peronospora, z.B. Peronospora tabacina beim Tabak,

bei der Gattung Pseudoperonospora, z.B. Pseudoperonospora humuli beim Hopfen,

bei der Gattung Bremia bei Pflanzen, wie Lattich oder Salat, z.B. Bremia lactucae,

bei der Gattung Pythium, z.B. Pythium aphanidermatum bei der Zuckerrübe.

bei der Gattung Alternaria, z.B. Alternaria solani bei der Kartoffel, Tomate und anderen Solanaceen, Alternaria tenuis beim Tabak,

bei der Gattung Spondylocladium, z.B. Spondylocladium atrovirens bei der Kartoffel,

bei der Gattung Rhizoctonia, z.B. Rhizoctonia solani bei der Kartoffel, Tomate oder anderen Solanaceen,

bei der Gattung Cladosporium, z.B. Cladosporium fulvum bei der Tomate oder anderen Solanaceen,

3030026

bei der Gattung Colletotrichum bei Pflanzen, wie Kakao oder Tomaten, z.B. Colletotrichum atramentarium bei der Tomate oder anderen Solanaceen, bei der Gattung Glomerella, z.B. Glomerella lycopersici bei der Tomate oder anderen Solanaceen, bei der Gattung Corticium spp bei der Tomate und anderen Solanaceen und bei der Gattung Botryodiplodia, z.B. Botryodiplodia theobromae beim Kakao.

Das erfindungsgemässe Verfahren gewährt die Ueberprüfung eines signifikanten breiteren Bereiches von fungiciden Erkrankungen als nur durch die Behandlung einer von den beiden Komponenten.

Im allgemeinen wird ein grösserer als der berechnete additive Effekt von beiden Komponenten beobachtet; insbesondere die Behandlung mit Konzentrationen der Komponente a) und Komponente b) gewährt eine praktisch vollständige, mehr spezifische und mehr als 50%-ige Ueberprüfung von Pilzen, insbesondere unter Verwendung von Kupfer-II-oxychlorid, Kupferoxyd, "Captan", "Mancozeb" oder "Maneb" als Komponente b) und insbesondere wenn sie gegen phytopathogene Pilze aus der Klasse von Oomycetes, eingesetzt werden, hauptsächlich gegen Oomycetes der Gattung Phytophthora, z.B. Phytophthora infestans,

bei der Gattung Plasmophora, z.B. Plasmophora viticola,
bei der Gattung Peronospora, z.B. Peronospora tabaccina,
bei der Gattung Pseudoperonospora, z.B. Pseudoperonospora humuli,
bei der Gattung Bremia, z.B. Bremia lactucae und
bei der Gattung Pythium, z.B. Pythium aphanidermatum.

Das erfindungsgemässe Verfahren worin die Komponenten a) und b) verwendet werden ist besonders geeignet zur Bekämpfung oder zur Vorbeugung von bzw. vor Pilzen bei den Weinstöcken, Tomaten und anderen Solanaceen und beim Kakao, falls eine Komponente b₁) eingesetzt wird, beim Weistock oder Weinrebe falls eine Komponente b₂) eingesetzt wird und beim Weinstock, bei der Kartoffel, Tomate oder anderen Solanaceen, Tabak und Hopfen, falls eine Komponente b₃) eingesetzt wird.

130013/1033

Die Komponenten a) und b) können in Form von Formulierungen gebraucht werden und können aus einer Tankmischung oder in getrennten Formen angewendet werden. Vorteilhaft werden sie in einer Mischung und in Form eines wässrigen Sprays oder auf der Basis einer Oelkonzentration eingesetzt.

Eine geeignete fungicide Aktivität, welche nach der Behandlung mit einer Komponente a) und einer Komponente b) erhalten wird, wird in den folgenden Test-Methoden dargestellt:

Test - Methode G

Fungicide Wirksamkeit gegen Phytophthora infestans.

Der Test wird nach den Angaben der Test-Methode A durchgeführt, wobei die Pflanzen aus einer Tankmischung mit einer wässrigen Suspension in Form einer Spraylösung behandelt werden, wobei die Spraylösung eine Komponente a) und eine Komponente b) in solchen Konzentrationen enthalten, wie sie in den nachstehenden Tabellen A₁ bis A₆ angegeben werden.

Die Ueberprüfung der Erkrankung, resp. des Befalles, bzw. des Absterbens, wird 4 bis 5 Tage später abgeschätzt, indem man die Resultate vergleicht mit dem Effekt der erhalten worden wäre, wenn nur der additive Effekt entstehen würde. Es wird aber im Versuch ein grösserer als der additive Effekt erhalten, wie die folgenden Tabellen A₁ bis A₆ illustrieren.

Tabelle A₁

		Komponente a) gemäss Beispiel 1 in ppm			
Kupferoxyd (in ppm)	(1)	0	2	8	32
	0	0	30	70	90
	2	0	40 (30)	80 (80)	100 (100)
	8	20	60 (45)	90 (90)	100 (90)
	32	50	80 (70)	100 (90)	100 (95)

Tabelle A₂

		Komponente a) gemäss Beispiel 1 in ppm			
Kupferhydroxyd (in ppm)	(2)	0	2	8	32
	0	0	40	80	100
	2	0	50 (40)	100 (80)	100 (100)
	8	30	80 (60)	100 (85)	100 (100)
	32	75	90 (85)	100 (95)	100 (100)

Die einzelnen Symbole haben die folgenden Bedeutungen:

() berechneter additiver Effekt.

- (1) im Handel erhältliches Produkt in "Kupfer-Sandoz" Form.
- (2) im Handel erhältliches Produkt in "Kocide 101" Form.

Tabelle A₃

Komponente a) gemäss Beispiel 1 in ppm					
"TOLPET" (in ppm)		0	2	8	32
	0	0	30	80	100
	2	20	50 (45)	100 (85)	100 (100)
	8	40	80 (60)	100 (90)	100 (100)
	32	70	90 (80)	100 (95)	100 (100)

Tabelle A₄

Komponente a) gemäss Beispiel 1 in ppm					
"CAPTAN" (in ppm)		0	2	8	32
	0	0	40	80	100
	2	30	70 (40)	90 (80)	100 (100)
	8	20	90 (50)	100 (85)	100 (100)
	32	80	100 (90)	100 (95)	100 (100)

() berechneter additiver Effekt.

Tabelle A₅

Komponente a) gemäss Beispiel 1 in ppm					
"Mancozeb" (in ppm)		0	2	8	32
	0	0	20	80	95
	2	20	80 (35)	100 (85)	100 (95)
	8	40	90 (50)	100 (90)	100 (100)
	32	75	95 (80)	100 (95)	100 (100)

Tabelle A₆

Komponente a) gemäss Beispiel 1 in ppm					
"Maneb" (in ppm)		0	2	8	32
	0	0	30	70	95
	2	30	70 (50)	90 (80)	100 (100)
	8	40	85 (60)	100 (80)	100 (100)
	32	85	100 (90)	100 (95)	100 (100)

() berechneter additiver Effekt.

Test-Methode H

Fungicide Wirksamkeit gegen Plasmopara viticola.

Diese Test-Methode wird nach der Test-Methode B durchgeführt, wobei die Pflanzen mit einer wässrigen Lösung in Form eines Sprays aus einer Tankmischung behandelt werden, die eine Komponente a) und eine Komponente b) in Konzentrationen enthalten, wie sie in den nachstehenden Tabellen B₁ bis B₆ angegeben sind. Der beobachtete Effekt durch die folgenden Tabellen B₁ bis B₆ illustriert.

Tabelle B₁

		Komponente a) gemäss Beispiel 1 in ppm			
Kupferoxyd (in ppm)	(1)	0	2	8	32
	0	0	30	70	100
	2	10	30 (35)	70 (75)	100 (100)
	8	50	60 (65)	100 (85)	100 (100)
	32	80	85 (85)	100 (95)	100 (100)

Tabelle B₂

		Komponente a) gemäss Beispiel 1 in ppm			
Kupferhydroxyd (in ppm)	(2)	0	2	8	32
	0	0	40	70	100
	2	20	40 (45)	70 (75)	100 (100)
	8	40	60 (60)	100 (80)	100 (100)
	32	70	80 (80)	100 (90)	100 (100)

Die einzelnen Symbole haben die folgenden Bedeutungen:

() berechneter additiver Effekt.

- (1) im Handel erhältliches Produkt als "Kupfer-Sandoz" Form.
- (2) im Handel erhältliches Produkt als "Kocide 101"-Form.

Tabelle B₃

		Komponente a) gemäss Beispiel 1 in ppm			
"FOLPET" (in ppm)		0	2	8	32
	0	0	40	80	100
	2	40	60 (65)	100 (90)	100 (100)
	8	70	80 (80)	100 (95)	100 (100)
	32	100	100 (100)	100 (100)	100 (100)

Tabelle B₄

		Komponente a) gemäss Beispiel 1 in ppm			
"CAPTAN" (in ppm)		0	2	8	32
	0	0	40	70	100
	2	0	40 (40)	80 (70)	100 (100)
	8	70	95 (80)	100 (90)	100 (100)
	32	100	100 (100)	100 (100)	100 (100)

() berechneter additiver Effekt.

Tabelle B₅

Komponente a) gemäß Beispiel 1 in ppm					
"Mancozeb" (in ppm)		0	2	8	32
	0	0	40	80	100
	2	20	60 (50)	100 (85)	100 (100)
	8	70	95 (80)	100 (95)	100 (100)
	32	90	100 (95)	100 (100)	100 (100)

Tabelle B₆

Komponente a) gemäss Beispiel 1 in ppm					
Mancozeb (in ppm)		0	2	8	32
	0	0	35	80	100
	2	20	50 (50)	90 (85)	100 (100)
	8	60	90 (75)	100 (90)	100 (100)
	32	95	100 (100)	100 (100)	100 (100)

() berechneter additiver Effekt.

Die Verbindungen der Formel I werden zweckmässig in Form von fungiciden Zusammensetzungen in Verbindung mit für die Landwirtschaft verträglichen Carriern oder Lösungsmitteln oder anderen Hilfsmitteln eingesetzt. Solche Zusammensetzungen resp. Formulierungen bilden ebenfalls einen Teil der Erfindung. Sie können neben einer Verbindung der Formel I als Aktivverbindung andere aktive Wirkstoffe enthalten, wie z.B. Fungicide, insbesondere ein Fungicid aus der Gruppe der Komponente b) wie die zuvor definiert worden sind.

Sie können sowohl in festen als auch in flüssigen Formen verwendet werden, z.B. in Form eines benetzbaren Pulvers, einer emulgierten Konzentration, eine in Wasser dispergierbare Suspensions-Konzentration, die "fliessende" Eigenschaften besitzt, eines Staubpulvers, eines Granulates einer Depot-Form die die Wirksamkeit der Aktivverbindung nach und nach freigibt, wobei diese Formen die üblichen Carrier enthalten können, sowie Lösungsmittel und/oder andere Hilfsmittel. Solche Zusammensetzungen können nach üblichen Methoden hergestellt werden.

Die erfindungsgemässen Formulierungen, welche die Komponenten a) und b) enthalten, können beispielsweise durch Mischen dieser beiden Komponenten

a) und b) erhalten werden, hauptsächlich mit einem Carrier und andern Zutaten, welche in den Formulierungen üblich sind.

Insbesondere Formulierungen, welche in Form eines Sprays eingesetzt werden, wie z.B. in Wasser dispergierbare Konzentrationen oder benetzbare Pulver, können oberflächenaktive Verbindungen als Benetzungs- oder Dispergier-Hilfsmittel enthalten, z.B. das Kondensationsprodukt von Formaldehyd mit Naphthalinsulfat, ein Alkylarylsulfat, ein Ligniumsulfat, ein Fettalkylsulfat, ein äthoxyliertes Alkylphenol oder ein äthoxylierter Fettalkohol.

Im allgemeinen enthalten die Formulierungen von 0,01 bis 90 Gewichtsprozent Aktivsubstanz, wobei diese Aktivsubstanz entweder aus wenigstens einer Verbindung der Formel I oder Mischungen von Verbindungen der Formel I bestehen, gewünschtenfalls auch mit anderen Aktivstoffen, beispielsweise mit Fungiciden, z.B. einer Komponente b) wie sie zuvor beschrieben wurde.

Konzentrierte Formen der Zusammensetzungen enthalten im allgemeinen zwischen ungefähr 2 und 80, hauptsächlich zwischen ungefähr 5 und 70 Gewichtsprozent an Aktivstoff. Flüssige Anwendungsformen von Formulierungen enthalten im allgemeinen von 0,01 bis 20, vorteilhaft von 0,01 bis 5 Gewichtsprozent an Aktivstoff.

Die Erfindung kann durch die folgenden Beispiele dargestellt werden, wobei die Teile Gewichtsteile, die Prozente Gewichtsprozent und die Temperaturen in Celsiusgraden angegeben sind.

Formulierungsbeispiel 1

Benetzbares Pulver.

50 Teile 2-Methoxy-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid werden mit 2 Teilen Laurylsulfat, 3 Teilen Natriumligninsulfat und 45 Teilen fein gemahlenem Kaolinite so lange gemahlen, bis die mittlere Teilchengrösse kleiner als 5 Microns beträgt. Das so erhaltene benetzbare Pulver wird vor dem Gebrauch mit Wasser verdünnt bis zu einer Konzentration zwischen 0,01 bis 5% an Aktivsubstanz. Die so erhaltene Spray-Flüssig-

keit kann sowohl als Blattspray als auch als Durchnässungsspray bei Wurzeln angewendet werden.

Formulierungsbeispiel 2

Granulat.

Auf 49,5 Teile Quarzsand in einem Rotiermischer werden 0,5 Teile eines Binders (ein nichtionisches Tensid) aufgesprüht und das ganze kräftig gemischt. 5 Teile 2-Methoxy-N-(2,6dimethylphenol)-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid in Pulverform werden dazugegeben und das kräftige Mischen weitergeführt, wobei eine Formulierung in Granulatform erhältlich wird mit einer Teilchengrösse in der Grössenordnung von 0,3 bis 0,7 mm. Das Granulat kann in die Erde eingegeben werden und zwar in der Nähe von Pflanzen, welche zu behandeln sind.

Formulierungsbeispiele 3 bis 6

Benetzbare Pulver.

Beispiel	Gewichtsprocente			
	3	4	5	6
Komponente a) (1)	12,65	6,25	12,5	6,25
Kupfer-II-oxychlorid (~56% Kupfer)	47	47		
Kupferoxyd (~88% Kupfer)			29	29
Natriumlaurylsulfat	1	1	1	1
Ligninsulfat	10	10	10	10
Kaolin	29,5	35,75	39,5	45,75

(1) z.B. 2-Methoxy-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid.

Alle Komponenten der Formulierungen werden gemischt, gemahlen und wieder gemischt gemäss bekannten Methoden.

130013/1033

BAD ORIGINAL

3030026

Formulierungsbeispiele 7 bis 9

Benetzbare Pulver.

	Gewichtsprozent		
Beispiel	7	8	9
Komponente a) (1)	25	12,5	6,25
Komponente b) ₂ (2)	50	50	50
Natriumoleoylmethyltaurid	2	2	2
Kondensationaprodukt von Natrium-alkylnaphthalin-sulfonat und Formaldehyd	5	5	5
Silicagel	5	5	5
Kaolin	13	25,5	31,75

(1) z.B. 2-Methoxy-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid.

(2) z.B. "Folpet".

Alle Komponenten der Formulierungen wurden nach bekannten Methoden gemischt, gemahlen und erneut gemischt.

Formulierungsbeispiele 10 bis 12

Benetzbare Pulver.

	Gewichtsprozent		
Beispiele	10	11	12
Komponente a) (1)	25	12,5	6,25
Komponente b) ₃ (2)	50	50	50
Natriumlaurylsulfat	1	1	1
Ligninsulfat	4	4	4
Silicagel	5	5	5
Kaolin	15	27,5	33,75

130013/1033

BAD ORIGINAL

(1) z.B. 2-Methoxy-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid.

(2) z.B. "Mancozeb".

Die Formulierungen werden durch Mischen der Komponenten, durch anschließendes Mahlen der Mischung und erneutes Mischen erhalten, wobei alle Operationen nach bekannten Methoden durchgeführt werden.

Beispiel 1

2-Methoxy-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2-oxo-3-oxazolinidyl)-acetamid.

11,8 g (0,0375 Mol) 2-Chloräthyl 2-(methoxy-acetyl)-2-(2,6-dimethylphenyl)-hydrazincarboxylat werden bei Raumtemperatur portionsweise zu einer Suspension, bestehend aus 2,0 g Natriumhydrid (in Form eines ungefähr 55%-igen Mineralöls) und 100 ml absolutem Toluol unter einer Stickstoffatmosphäre zugegeben. Die Reaktionstemperatur steigt bei dieser Zugabe an bis zu 40°. Nach Beendigung der Zugabe wird das Gemisch 30 Minuten lang ohne Kühlung gerührt und hierauf auf 10° abgekühlt. Das nicht umgesetzte Natriumhydrid wird hierauf mit Aethanol zerstört, die erhaltene Lösung mit Wasser gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Als Rückstand verbleibt die Titelverbindung, welche aus Aethanol umkristallisiert wird. Man erhält die farblose Titelverbindung in Kristallform mit einem Schmelzpunkt von 103° bis 104°.

Beispiel 1a

2-Chloräthyl 2-(methoxyacetyl)-2-(2,6-dimethylphenyl)-hydrazincarboxylat.

Die in Beispiel 1 verwendete Ausgangsverbindung kann wie folgt erhalten werden:

Eine Mischung, bestehend aus 14,7 g (0,06 Mol) 2-Chloräthyl 2-(2,6-dimethylphenyl)-hydrazincarboxylat und 16,2 g (0,1 Mol) Methoxy-essigsäureanhydrid $[(\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CO})_2\text{O}]$ werden in 100 ml absolutem Toluol 1 Stunde lang bei 80° gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit Wasser gewaschen,

hierauf mit einer 5%-igen wässrigen NaHCO_3 -Lösung und alsdann wiederum mit Wasser. Die Lösung wird mit MgSO_4 getrocknet und hierauf das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, wobei die Titelverbindung gemäss Beispiel 1a erhalten wird.

Beispiel 1b

2-Chloräthyl 2-(2,6-dimethylphenyl)-hydrazincarboxylat.

Zu einem Gemisch bestehend aus 127 g (0,935 Mol) 2,6-Dimethylphenylhydrazin, 102,5 g (1,3 Mol) Pyridin und 400 ml Wasser, wird bei 0° bis 5° 133,5 g (0,935 Mol) Chlorameisensäure- β -chloräthylester zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird das Gemisch bei Raumtemperatur 2 Stunden lang gerührt, der gebildete Niederschlag abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die so erhaltene Titelverbindung wird aus Toluol umkristallisiert und ergibt farblose Kristalle, welche bei 74-75° schmelzen.

Ein bevorzugtes alternativ Verfahren der Beispiele 1, 1a und 1b kann wie folgt durchgeführt werden:

Beispiel 2

2-Methoxy-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid.

Ein Gemisch aus 236,1 g (0,75 Mol) 2-Chloräthyl 2-methoxyacetyl-2-(2,6-dimethylphenyl)-hydrazincarboxylat, 375 ml Xylol und 187 ml Wasser werden gerührt, wobei von aussen gekühlt wird; zu diesem Gemisch gibt man in Portionen 82,5 ml (0,82 Mol) einer wässrigen Lösung von Natriumhydroxyd (enthaltend ungefähr 0,4 g NaOH pro ml) und die innere Reaktionstemperatur bei ungefähr 20° zu halten. Nach der vollständigen Zugabe wird das Gemisch während 1 Stunde bei 20° und während 2 Stunden bei 0° gerührt. Der Rückstand wird abfiltriert, mit 150 ml Wasser gewaschen und getrocknet; man erhält die schwach gefärbte feste Titelverbindung mit einem Schmelzpunkt von 102° bis 103°.

Beispiel 2a

2-Chloräthyl 2-(methoxyacetyl)-2-(2,6-dimethylphenyl)-hydrazincarboxylat.

Ein Gemisch, bestehend aus 200 g (0,825 Mol) 2-Chloräthyl 2-(2,6-dimethylphenyl)-hydrazincarboxylat und 500 ml Xylol, wird auf 80° erwärmt und zu einer auf 80° erwärmten Lösung von 2-Methoxy-acetylchlorid in 250 ml Xylol zugegeben [hergestellt durch Behandeln von 73,5 g (0,826 Mol) 2-Methoxyessigsäure gelöst in 250 ml Xylol mit 107,1 g (0,9 Mol) Thionylchlorid bei 80° während 2 Stunden]. Das Gemisch wird während 30 Minuten bei 80° erwärmt und hierauf das Produkt nach den Angaben in Beispiel 1a ausgearbeitet.

Beispiel 2b

2-Chloräthyl 2-(2,6-dimethylphenyl)-hydrazincarboxylat.

Ein Gemisch, bestehend aus 17,7 g (0,1 Mol) 2,6-Dimethylphenylhydrazinhydrochlorid, 21,2 g (0,2 Mol) Natriumcarbonat in 50 ml Wasser und 50 ml Xylol, werden bei Raumtemperatur 30 Minuten lang gerührt und hierauf auf 50° abgekühlt. 14,3 g (0,1 Mol) Chlorameisensäure-2-chloräthylester werden alsdann im Verlaufe einer Stunde zugegeben, wobei die Temperatur bei 5° gehalten wird. Das Gemisch wird bei 5° für eine weitere Stunde gerührt und am Schluss 100 ml Wasser zugegeben. Der so gebildete Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Aufarbeitung wird nach den Angaben im Beispiel 1b durchgeführt.

Auf ähnliche Weise, wie in den Beispielen 1 und 2 beschrieben wird, können die folgenden Verbindungen der Formel I hergestellt werden.

130013/1033




ORIGINAL INSPECTED

- 26 -







130-3882




- 27 -

3030026

BSP. NO.	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	Schmelz- punkt (°C)
3	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ OC ₂ H ₅	62-4
4	H	H	H	H	CH ₃	Cl	H	CH ₂ OCH ₃	99-100
5	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H		190-1
6	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	4-Cl	CH ₂ OCH ₃	107-9
7	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ OCH ₃	
8	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ SCH ₃	113-5
9	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ Cl	134-6
10	H	H	H	H	CH ₃	Cl	H	CH ₂ Cl	135-6
11	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ OCH(CH ₃) ₂	
12	H	H	H	H	CH ₃	Cl	H	CH ₂ OCH(CH ₃) ₂	
13	H	H	H	H	CH ₃	Cl	H		166-7
14	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ SC ₄ H ₉ (n)	Oel
15	H	H	H	H	CH ₃	Cl	H	CH ₂ SC ₄ H ₉ (n)	Oel
16	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH-C ₂ H ₅ Br	123-4
17	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH-CH ₃ Cl	147-8
18	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ Br	143-4
19	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	 Br	119-20
20	H	H	H	H	Cl	Cl	H	CH ₂ OCH ₃	107-9
21	H	H	H	H	Cl	Cl	H	CH ₂ Cl	142-4

130013/1033

Bsp. No.	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	Schmelzpunkt (°C)
22	H	H	H	H	Cl	Cl	H		173-4
23	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ N 	139-41
24	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	4-CH ₃	CH ₂ OCH ₃	Oel
25	H	H	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₂ Cl	Oel
26	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	3-Cl	CH ₂ OCH ₃	90-2
27	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	3-Br	CH ₂ OCH ₃	96-7
28	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	3-Br	CH ₂ Cl	182-3
29	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	3-Br		145-8
30	H	H	H	H	CH ₃	Br	4-CH ₃	CH ₂ OCH ₃	125-6
31	H	H	H	H	CH ₃	Br	4-CH ₃	CH ₂ Cl	124-6
32	H	H	H	H	CH ₃	Br	4-CH ₃		193-4
33	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CHOCH ₃ CH ₃	90-4
34	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H		149-52
35	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	4-Cl	CH ₂ Cl	Harz
36	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	4-Cl		164-5
37	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₂ OCH ₃	109-12
38	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ OC ₃ H ₇ (n)	Oel

Bsp No.	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈	R ₉	R ₁₀	Schmelz- punkt (°C)
39	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ OC ₄ H ₉ (n)	
40	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ OCH-C ₂ H ₅ CH ₃	
41	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ OCH ₂ CH=CH ₂	98-100
42	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ OCH ₂ C≡CH	91-93
43	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ O 	107-8
44	H	H	CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ OCH ₃	79-80
45	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	H	CH ₂ N 	56
46	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H		142-4
47	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	H	CH ₂ Cl	88-9
48	H	H	H	H	Br	Br	H	CH ₂ OCH ₃	150-2
49	H	H	H	H	Cl	Cl	4-Cl	CH ₂ OCH ₃	128-9
50	H	H	H	H	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	4-Cl	CH ₂ OCH ₃	114-6
51	H	H	H	H	Br	Cl	4-CH ₃	CH ₂ OCH ₃	131-4
52	H	H	H	H	CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₂ OCH ₃	96-8
53	H	H	H	H	CH ₃	CH ₃	4-Br	CH ₂ OCH ₃	137-8